

DERWENT-ACC-NO: 1994-243445

DERWENT-WEEK: 199430

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of volume phase type hologram comprises
exposing photosensitive material, comprising
(meth)acrylate! homo- or co-polymer, unsatd. cpd. mero:cyanine deriv.
and organic boron complex, and treating with light
and/or heat

INVENTOR: TOBA Y; YAMAGUCHI T ; YASUIKE M

PATENT-ASSIGNEE: TOYO INK MFG CO[TOXW]

PRIORITY-DATA: 1992JP-350432 (December 3, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 06175554 A</u>	June 24, 1994	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06175554A	N/A	1992JP-350432
December 3, 1992		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	G03F7/004	20060101
CIPS	G03C9/08	20060101
CIPS	G03F7/027	20060101
CIPS	G03F7/028	20060101
CIPS	G03F7/033	20060101
CIPS	G03H1/02	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06175554 A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of a vol. phase type hologram comprises exposing a
photosensitive

material holographically and then treating with lights and/or heats. The photosensitive material comprises (A) homopolymer of (meth)acrylate or copolymer of two or more (meth)acrylates, (B) a cpd. having at least a polymerising ethylenic unsatd. bond, (C) merocyanine deriv. of formula (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10) and/or (11) and (D) diaryliodonium organic boron-complex cpd. of formula (12).

(where n = 1 or 2; X = H, opt. substd. alkyl, alkoxy, opt. substd. aryl, aryloxy, opt. substd. aralkyl or halogen; Ph = phenyl; R1,R2,R3 = each opt. substd. alkyl, alkenyl, opt. substd. aryl or aralkyl; R4,R5, = H, lower alkyl, lower alkoxy, CN, NO2 or halogen; R6, R7, R8, R9 = opt. substd. alkyl, opt. substd. aryl, opt. substd. alkenyl opt. substd. alkynyl or opt. substd. alicyclic but all of R6,R7,R8, and R9 are not simultaneously opt. substd. aryl.

Cpd. (B) is a cpd. having an aromatic ring and/or halogen atom. The wt. ratio of cpd. (A), (B), (C) to (D) is 100:10-200 (0.5-15:0.1-20). The content of cpd. (A) is 10-90, pref. 30-70 wt.% in the recording medium.

ADVANTAGE - The vol. phase type hologram has good chemical stability, environmental characteristics, broad photosensitive wavelength range characteristics, high degree of definition, high diffraction coefficient, high transparency and high sensitivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION VOLUME PHASE TYPE HOLOGRAM COMPRISE EXPOSE
PHOTOSENSITISER MATERIAL METHO POLYACRYLATE HOMO CO
POLYMER
UNSATURATED COMPOUND CYANINE DERIVATIVE ORGANIC BORON
COMPLEX TREAT
LIGHT HEAT

ADDL-INDEXING-TERMS:
METHACRYLATE!

DERWENT-CLASS: A89 E19 G06 P83 P84 V07

CPI-CODES: A04-F06E4; A08-C01; A08-C07; A12-L02; E05-C02; E10-A01;
E10-H04;

E10-J02B4; E25-B02; G06-D; G06-E; G06-F03B; G06-F03C;
G06-F03D;

EPI-CODES: V07-F02C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C053 C100 G010 G011 G012 G013 G019 G100 H341 H342
H541 H542 K0 L143 L199 L7 L730 M1 M121 M144
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M320 M411
M510 M520 M532 M540 M650 M772 M782 Q120 Q121 Q345
Q349 R043

Markush Compounds

9430B7401

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

B405 B505 B720 B744 B809 B831 G010 G019 G020 G021
G022 G029 G030 G033 G034 G035 G040 G050 G100 G111
G112 G113 G553 G563 G599 H721 H722 H723 H724 H725
H731 H732 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M144
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M342 M361 M391 M392 M393
M411 M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541 M542
M543 M620 M772 M782 Q120 Q121 Q345 Q349 R043

Markush Compounds

9430B7401

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code

D013 D021 D022 D622 F012 F013 F014 F015 F710 G001
G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029
G040 G100 G111 G112 G221 G299 H1 H141 H181 H2
H201 H211 H541 H600 H641 H7 H713 H716 H720 H721
H722 H724 H725 J5 J521 J592 J9 L9 L910 M1
M112 M114 M122 M124 M126 M132 M134 M135 M141 M150
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273
M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M344 M373 M391
M392 M412 M511 M521 M530 M531 M532 M533 M540 M782
Q120 Q121 Q345 Q349 R043 W003 W030 W335

Markush Compounds

9430B8202

Chemical Indexing M4 *04*

Fragmentation Code

D013 D014 D016 D021 D022 D602 D622 E400 E600 F011
F012 F013 F014 F015 F019 F432 F512 F610 F710 F799
G001 G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022
G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H1 H141
H181 H2 H201 H211 H541 H600 H641 H7 H713 H715
H716 H720 H721 H722 H723 H724 H725 J5 J521 J592
L9 L910 L941 L942 M1 M112 M113 M114 M115 M119
M122 M123 M124 M125 M126 M132 M134 M135 M139 M141
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315
M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M344
M373 M391 M392 M412 M413 M510 M511 M521 M522 M530
M531 M532 M533 M540 M782 Q120 Q121 Q345 Q349 R043
W003 W030 W335

Markush Compounds

9430B8203

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1057U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G0260*R G0022 D01 D12 D10 D51 D53; H0000; M9999 M2073;
L9999

L2391; L9999 L2073; H0022 H0011; H0033 H0011; P0088;

Polymer Index [1.2]

017 ; G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85
F41

R00479 7200; H0000; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073;
P0088;

P0113;

Polymer Index [1.3]

017 ; ND01; ND03; K9847*R K9790; N9999 N7147 N7034 N7023;
N9999 N7090

N7034 N7023; K9529 K9483; K9574 K9483; B9999 B4580 B4568;
B9999

B3372*R; B9999 B4397 B4240; B9999 B4386 B4240; Q9999 Q8640
Q8606;

N9999 N6177*R; K9698 K9676;

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 D51*R D53 D51; G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12
D19 D18

D31 D51 D53 D58 D63 D91 F34 F41 R24022 24201; A999 A179 A157;

Polymer Index [1.5]

017 ; D01 D11 D10 D12 D13*R D18*R D50 D51*R D52 D51 D68 D61*R B*
3A I* 7A

D19 D18 D32 D33 D34 D35 D69; A999 A179 A157;
 Polymer Index [1.6]
 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D35 D50 D61*R D69 D68 D95 B* 3A I* 7A;
 A999
 A179 A157;
 Polymer Index [1.7]
 017 ; G1627 G1592 D01 D23 D22 D31 D46 D50 D84 F34 R01057 30;
 A999 A475;
 Polymer Index [2.1]
 017 ; P1707 P1694 D01; S9999 S1616 S1605;
 Polymer Index [2.2]
 017 ; ND01; Q9999 Q7114*R; N9999 N7147 N7034 N7023; K9574
 K9483;
 K9698 K9676;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0027 0032 0069 0138 0141 0144 0171 0211 0229 0231 0500
 0535 0604
 2007 2016 2020 2194 2198 2300 2318 2371 2413 2427 2437 2493 2509 2567
 2595 2596
 2607 2726 2809 3011 3317
 Multipunch Codes: 03- 04- 06- 074 077 08& 081 082 085 09& 09- 10& 15-
 20- 227
 231 292 316 341 353 359 387 42- 428 431 443 473 48- 516 523 524 532
 541 545 57&
 63& 658 688 723 04- 231 244 245 398 431 443 477 57-

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1994-111171
 Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1994-192067

特開平6-175554

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 C 9/08				
G 0 3 F 7/004	5 1 1			
	5 2 1			
	7/027	5 0 2		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-350432	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12月 3 日	(72)発明者	山口 岳男 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	鳥羽 泰正 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	安池 円 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小林 正明

(54)【発明の名称】 体積位相型ホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 化学的安定性、耐環境特性に優れ、かつ感度、解像度、回折効率、透明性に優れたホログラムの製造法を提供する。

【構成】 メタクリル酸エステル単重合体または共重合体 (A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物 (B)、メロシアニン誘導体 (C) とジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体 (D) とからなる感光材料をホログラム露光の後、光および/または熱を加えるホログラムの製造法。

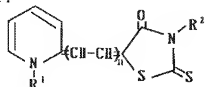
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸エステルの単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、一般式(1)から一般式(11)

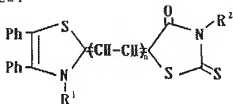
一般式(1)

【化1】



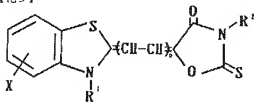
一般式(2)

【化2】



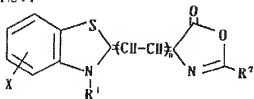
一般式(3)

【化3】



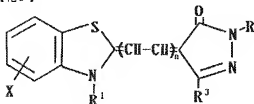
一般式(4)

【化4】



一般式(5)

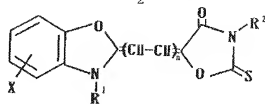
【化5】



一般式(6)

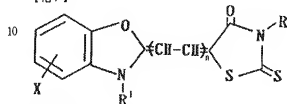
【化6】

2



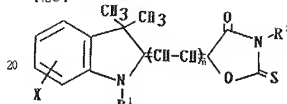
一般式(7)

【化7】



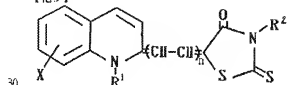
一般式(8)

【化8】



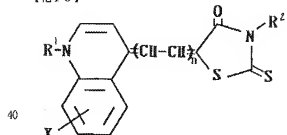
一般式(9)

【化9】



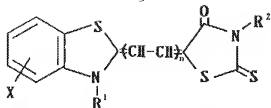
一般式(10)

【化10】



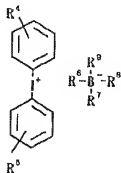
一般式(11)

【化11】



(式中、nは1または2を表し、Xは水素原子、アルキル基、置換基を有しても良いアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換基を有しても良いアリール基、アリールオキシ基、置換基を有しても良いアルキル基またはハロゲン原子を表し、Phはフェニル基を表し、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立にアルキル基、置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いアルキル基を表す。)から選ばれた少なくとも一種のメソシアニン誘導体(C)、および一般式(12)

【化12】



(式中、R⁴およびR⁵は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子を表し、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い脂環基より選ばれる基を示し、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹の全てが同時に置換基を有しても良いアリール基となることはない。)で表されるジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体(D)からなる感光材料を用いてホログラムを製造するにあたって、該感光材料をホログラム露光したのち、光および/または熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法。

【請求項2】 重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)が、芳香環および/またはハロゲン原子を有する請求項1記載の体積位相型ホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学的安定性及び耐環境

特性に優れ、且つ広い感光波長領域特性、高解像度、高回折効率、高透明性及び感度特性に優れた体積位相型ホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ホログラム記録用材料として、漂白処理銀塩および重クロム酸ゼラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。しかし、これを用いたホログラム材料は、ともに、複雑な湿式現像処理を必要とし、さらに、解像度または耐環境特性、例えば耐湿性、耐熱性に劣るという問題点を有していた。

【0003】この様な問題点を解決すべく、フォトポリマーを用いたホログラム記録材料が提案されている。例えば、特公昭62-14831号公報はラジカルによって置換可能な反応位置を有する芳香環あるいはベンゾ環を含有する化合物とハロゲン化合物との組み合わせからなるホログラム記録材料を、また特公昭62-22152号公報は、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体、非架橋性の重合体および開始剤との組み合わせを用いるホログラム記録材料を開示している。これらの感光材料は解像度あるいは耐環境特性などの点において優れたホログラム特性を有しているが、感度特性および感光波長領域特性に劣る。あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなど製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像ムラや白化が生じるなどの欠点を有していた。

【0004】一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料およびその製造法が開示されている。例えば、特開平2-3081号公報は、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有する熱可塑性ポリマーと液体エチレン性モノマー、および光開始剤から構成される光重合性組成物および照写率画像用エレメントを開示している。この技術に従えば、高回折効率、高解像度、耐環境特性及び透明性に優れたホログラムが製造されることが「Practical Holography IV」SPIE、第121巻、30頁(1990年)で実証されている。しかしながら、該ホログラム記録材料をフルカラーに適用する場合、特に600nm以上の波長領域においては感度特性が劣るという欠点を有している。この様な欠点は、ホログラムの大量複製において露光時間の短縮ができないなど工程上問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、化学的安定性例えば耐環境特性に優れ、且つ広い感光波長領域、高解像度、高回折効率、高透明性及び感度特性に優れた、複雑な処理工程を不要とする体積位相型ホログラムの製造

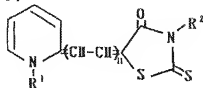
方法の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、第一の本発明は、(メタ)アクリル酸エステルの単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、一般式(1)ないし一般式(11)

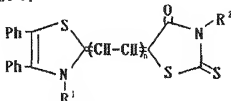
【0007】一般式(1)

【化13】



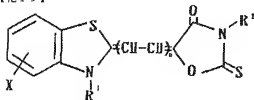
【0008】一般式(2)

【化14】



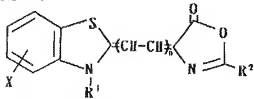
【0009】一般式(3)

【化15】



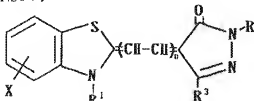
【0010】一般式(4)

【化16】



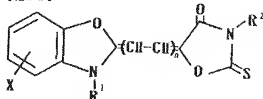
【0011】一般式(5)

【化17】



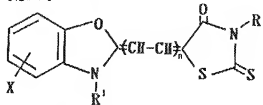
【0012】一般式(6)

【化18】



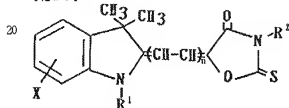
【0013】一般式(7)

10 【化19】



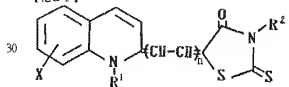
【0014】一般式(8)

【化20】



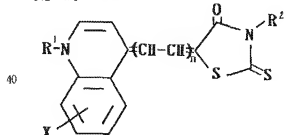
【0015】一般式(9)

【化21】



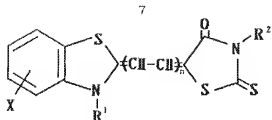
【0016】一般式(10)

【化22】



【0017】一般式(11)

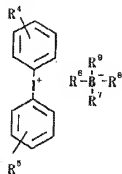
【化23】



【0018】(式中、nは1または2を表し、Xは水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、アルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、アリールオキシ基、置換基を有しても良いアルキル基またはハロゲン原子を表し、Phはフェニル基を表し、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いアルキル基を表す。)で表されるメロシアン誘導体(C)、および一般式(12)

【0019】一般式(12)

【化24】



【0020】(式中、R⁴およびR⁵は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子を表し、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良い脂環基より選ばれた基を示し、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹の全てが同時に置換基を有しても良いアリール基となることはない。)で表されるジアリールコードニウム有機ホウ素錯体(D)からなる感光材料を用いてホログラムを製造するにあたって、該感光材料をホログラム露光した後、光および/または熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法を提供する。重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)が、芳香環(および/またはハロゲン原子を有していてもよい)。

【0021】本発明で使用する(メタ)アクリル酸エステルの単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブ

8

チル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、テトラヒドロフルフリール、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシブチル、トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、ヘptaデカフルオロデシル、オクタフルオロペンチルなどのメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの単重合体、または、これらの2種以上の共重合体などが挙げられる。ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを用いる場合には、さらに、ヒドロキシ基を酸無水物、イソシアネート、エポキシヒドリンなどで変性されてもよい。また、2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体におけるアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの比率は、メタクリル酸エステルがモル比で30%以上になると、重合体が粘着性でなくなるので好ましい。

【0022】また、本発明で使用する重合性エチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)としては、単官能または多官能ビニルモノマーの他にオリゴマーを含むものであり、さらには高分子量化化合物であってもよく、またこれらの混合物であってもよい。次にこれらの化合物を例示する。

【0023】アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバマール等の高沸点ビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリルエステル類、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビロロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリルエステル、イソシアヌル酸のエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、さらには、側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基を持つ重合体とアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸との高分子反応によって得られるポリマーも好適に使用される。このような高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ポリエポキシヒドリン、フェニル樹脂、ポリクロロ

メタルスチレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと種々(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体、フェノール樹脂などが挙げられる。さらには、(メタ)アクリル化されたエポキシ樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマー、アクリロイン化ビニルアルコール等とをあげることができ。

【0024】これらのうち、芳香環および/または、フッ素、塩素、臭素、沃素などのハロゲン原子を有する化合物が好ましい。これらの化合物は、(メタ)アクリル酸エステルの単重合体または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)との屈折率差を大きくすることができ、これにより屈折率変動の大きい、すなわち回折効率的高いホログラム記録媒体が提供されるからである。具体的には、2-フェノキシエチルアクリレート、p-クロロフェノキシエチルアクリレート、p-プロモフェノキシエチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート、フル酸エビクロヒドリン変性ジアクリレートなどが挙げられる。

【0025】本発明で使用する式(1)ないし式(1')のメロシアン誘導体(C)において、Xは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラール基、置換アラール基またはハロゲン原子を表す。

【0026】アルキル基としては炭素原子数1~18、好ましくは1~6の直鎖状または分岐状のアルキル基が例示される。置換アルキル基の置換基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ジアルキルアミノ基、テトラヒドロシリル基、オキサニル基(またはテトラヒドロピラニル基)、またはジオキサニル基を表し、これらの置換基が1個のみまたは2個がアルキル基に結合した置換アルキル基を表す。置換アルキル基の具体例としては、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ジメトキシメチル基、2,2-ジメトキシエチル基、2,2-ジエトキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、2-(メトキシカルボニル)エチル基、2-(エトキシカルボニル)エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキサニル基、4-オキサニル基、ジオキサニル基を挙げることができる。

【0027】アルコキシ基としては、メトキシ基、エト

キシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等が例示される。置換基を有しても良いアリール基としては、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クロニル基、ナフチル基、アズリル基、フェナントリル基等が例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-フルオロフェノキシ基、p-シアノフェノキシ基等が例示される。置換基を有しても良いアラール基基としては、ベンジル基、p-クロロベンジル基、p-プロモベンジル基、p-シアノベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メチルベンジル基、p-tert-ブチルベンジル基等が例示される。

【0028】メロシアン誘導体(C)の置換基R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いアラール基基を表し、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いアラール基基の場合には、前述の置換基Xが置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いアラール基基の場合と同じ意味を示す。

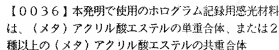
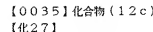
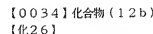
【0029】アルケニル基としては炭素原子数2から4までの直鎖状または分岐状のアルケニル基を表し、その具体例としてはビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基を挙げることができる。一般式(1)ないし一般式(1')で表されるメロシアン誘導体は「Journal of American Chemical Society」誌の第73巻第5326~5332頁(1951年)及びL. G. S. Brookerらの「Studies in the Cyanine Dye Series, The Merocyanines」に記載の方法に従い合成することができる。また(株)日本感光化学研究所から入手することもできる。

【0030】メロシアン色素の具体例としては、次に示される化合物が挙げられる。即ち、5-[(1'-エチル-2'-ビリジリデン)エチリデン]-3-エチルローダニン、5-[(3'-エチル-4', 5'-ジフェニル-2'-ナチゾリリデン)エチリデン]-3-エチルローダニン、5-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソナゾリジン、5-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-フェニル-5(4)オキサゾニン、5-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-1-フェニル-3-メチル-ピラゾニン、5-[(3'-エチル-2'-ベンゾオキサゾリリデン)エチリデン]-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン、5-

12

[0031] 次に、一般式(12)で示されるアリール・オードニウム有機ホウ素錯体(D)の置換基R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの低級アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、およびフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を表す。次に、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、置換基を有して最も良いアルキル基、置換基を有して最も良いアリール基、置換基を有して最も良いアルケン基、置換基を有して最も良いアルキン基、置換基を有して最も良い脂環式¹⁾より選ばれる基を示し、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹の全てが同時に置換基を有しても良いアリール基になることはない。置換基を有しても良いアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が、置換基を有しても良いアリール基としては、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、メチルphenyl基、クメンil基等が、置換基を有しても良いアルケン基としては、ビニル基、1-プロペニル基、isopropenyl基、1-ブテンil基等が、置換基を有しても良いアルキン基としては、エチニル基、1-ヘキシニル基、1-プロピニル基等が、置換基を有しても良い脂環式²⁾としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキセンil基、ノルボルニル基、ボルニル基、メンチル基、ビナニル基、アダマンチル基等が挙げられ、これらの基は水素原子、さらには他の置換基で置換されていても良く、その様な置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基等のアリール基の他、メチル基、p-トリルエンスルホニル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

【化.25】



(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)、およびメロシアニン誘導体(C)とジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体(D)からなる光重合開始剤を、任意の濃度で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液をガラス板等の基板上に皮膜状に塗布して得ることができる。上記各成分の配合比に特定の制限はないが、照射用レーザー光の透過率が1%以上となるようにメロシアニン誘導体(C)の濃度を調整することが好ましい。さらに必要に応じて、各種添加剤、例えば可塑剤、連鎖移動剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤等を添加してよい。

【0037】(メタ)アクリル酸エステル単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)の全感光材料中に占める量は、高屈折率を有するホログラム記録を行うためには、10~90重量%、好ましくは、30~70重量%である。重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の使用量は、支持体である共重合体(A)100重量部に対し10~200重量部、好ましくは40~150重量部である。上記範囲を逸脱すると高い屈折率の維持および感度特性の向上が困難となるので好ましくない。

【0038】本発明で使用の光重合開始剤のうち、メロシアニン誘導体(C)は、共重合体(A)100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは、0.5~15重量部の範囲で使用される。使用量は、感光層膜厚と、該膜厚の光学密度によって制限を受ける。即ち、光学密度が2を越えない範囲で使用するが好ましい。またジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体(D)は、共重合体(A)100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部の範囲で使用される。

【0039】上記のような組成比のホログラム記録用感光材料を適当な溶媒に溶解させた感光液をスピコート、ロールコープまたはバーコートなどを用いて、直接ガラス板、プラスチックフィルムなどの基材上に感光膜を形成する。さらに、その上は、酸素遮断のための保護層を形成してもよい。保護層は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック製のフィルムまたは板を貼合わせるか、前記ポリマーの溶液を塗布してもよい。また、ガラス板を貼合わせてもよい。また、保護層と感光膜の間および/または、基材と感光膜の間に、気密性を高めるために粘着剤または溶接物質が存在してもよい。

【0040】以上のようにして得られたホログラム記録用感光材料によって形成された感光板またはフィルムは、振動の影響を受けないようホルダーに固定したのち、He-Cdレーザー、Arイオンレーザー、He-Neレーザー、Krイオンレーザー、ルビーレーザーなどの可視光レーザーを照射し、体積位相型ホログラムの記

録を行なう。図1は、ホログラム作成用二光束露光装置のブロック図を示す。図中、1はホログレーザー発信装置、2はミラー、3はレンズ、4はスペイシャルフィルター、5はガラス板、6は感光膜を示す。

【0041】ホログラム記録された感光板またはフィルムは、未露光部分または露光量の少ない部分の定着のため、光および/または熱を加えることを必要とする。これは、可視光レーザーの他、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプなどの可視光および/または紫外光を用いる。熱は、40℃から160℃の間で加熱するのが好ましい。ホログラム記録された感光板またはフィルムに、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に加えてもよい。また、光および/または熱を加える前後に、保護膜を剥離する操作をおこなってもよい。

【0042】

【作用】本発明で使用のホログラム記録用感光材料は、(メタ)アクリル酸エステルの単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)、メロシアニン誘導体(C)とジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体(D)の組み合わせを含むことと特徴とする。本発明において使用されるメロシアニン誘導体(C)は、その分子構造の適当な選択によって、本発明で使用するホログラム記録用感光材料の感光波長領域を紫外線領域から近赤外線領域に渡って任意に設定することを可能とし、その選択された波長の露光によって、ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体(D)が効率よく分解され、その結果発生するフリーラジカルによってラジカル重合が効果的に誘起されることになる。特に本発明において使用されるジアリールヨードニウム誘起ホウ素錯体は、その分内に2つのフリーラジカル発生源を有するために、効果的にフリーラジカルを発生し、感度特性の向上を招くことになる。

【0043】一方、ホログラム記録において、該光重合性の感光材料にレーザー光を照射すると、該レーザー照射部位中干渉作用の強い部位においては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の重合反応が生じる。その際に、干渉作用の弱い部位にある化合物(B)は、干渉作用の強い部位へ拡散する。ホログラム露光された部位では、化合物(B)の拡散による屈折率差が生じる。化合物(B)が芳環構造および/またはハロゲン原子を有する化合物である場合、(メタ)アクリル酸エステルの単重合体、または2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(A)との屈折率が大きく異なるため、屈折率差が大きく現れたと推量される。未反応で残った化合物(B)は、ホログラム記録後に光および/または熱を加えることにより重合し、経時変化の少ないホログラムを与える。

【0044】

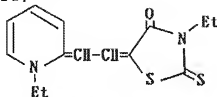
【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断りがない限り重量部を表わす。

実施例1

ポリメタクリル酸メチル
 (アルドリッチ社製、重量平均分子量71万) 100部
 フェノキシエチルアクリレート
 (商品名PO-A、共栄社油脂化学工業(株)) 90部
 メロシアニン誘導体(化合物a)
 5-[(1'-エチル-2'-ヒリジリデン)エチリデン]-3-エチルロー
 ダニン 2部
 ジフェニルヨードニウム有機ホウ素錯体(化合物(12a))
 ジフェニルヨードニウム-n-ブチルトリフェニルボレート 5部
 ジオキサン 900部

【0045】化合物(a)

【化28】



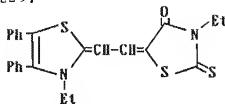
【0046】上記からなる感光液を100×125×3 mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が7 μmとなるように3ミリアリケータを用いて塗布し、ホログラム記録用感光版を作成した。さらに、3ミリアリケータでポリビニルアルコールの5%水溶液を塗布した。この感光版に、図1に示すホログラム作成用光学系でアルゴンレーザ488 nmの光を用いてホログラム露光を実施した後、更に二光束の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光時間に晒し、その後120℃オープンに1時間置いた。回折効率は、日本分光工業(株)製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3 mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20 cmの円周上に設置できる。幅0.3 mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。露光量10 mJ/cm²で回折効率70%のホログラムが作製された。このホログラムを25℃、60%RHの環境下に180日間放置しても回折効率の低下は認められなかった。

【0047】実施例2～12

実施例1におけるメロシアニン誘導体(a)を、以下に示した化合物(b)～(l)のメロシアニン誘導体に変えて、実施例1と同様の操作を行なった時の、感度特性、回折効率及びブレイバック波長を表1にまとめた。尚、実施例5ないし8ではAイオンレーザの514 nm光を、実施例9および10ではHe-Neレーザの633 nm光を、実施例12ではKrイオンレーザの647 nm光を用いた。

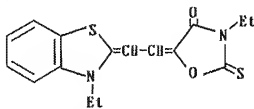
【0048】化合物(b)

※【化29】



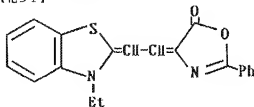
20 【0049】化合物(c)

【化30】



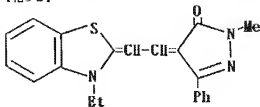
【0050】化合物(d)

30 【化31】



【0051】化合物(e)

【化32】

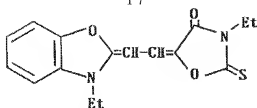


【0052】化合物(f)

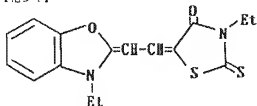
【化33】

※50

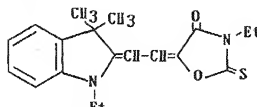
17



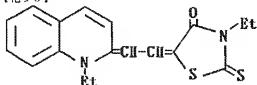
【0053】化合物 (g)
【化34】



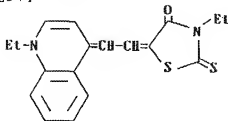
【0054】化合物 (h)
【化35】



【0055】化合物 (i)
【化36】

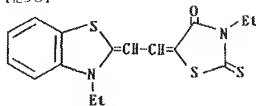


【0056】化合物 (j)
【化37】

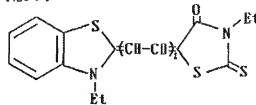


18

* 【0057】化合物 (k)
【化38】



【0058】化合物 (l)
【化39】



【0059】実施例13

実施例1におけるジフェニルヨードニウム-n-ブチルトリフェニルボレート (12a) を、ビス (p-ter
ト-ブチルフェニル) ヨードニウム-n-ブチルトリ
フェニルボレート (12b) に変えた他は、実施例1と同
様の方法で操作した時のホログラム特性の測定結果を表
1に示した。

【0060】実施例14

実施例1におけるジフェニルヨードニウム-n-ブチル
トリフェニルボレート (12a) を、ビス (p-シアノ
フェニル) ヨードニウム-sec-ブチルトリフェニル
ボレート (12c) に変えた他は、実施例1と同様の方
法で操作した時のホログラム特性の測定結果を表1に
示した。

【0061】実施例15

実施例1におけるメタクリル酸メチルを、メタクリル酸
メチルと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの共重合
体 (モノマー比、10:1) に変えた他は実施例1と同
様の方法で操作した時のホログラム特性の測定結果を表
1に示した。

【0062】

40

*

表1

実施例	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	回折効率 (%)
1	488	10	70
2	488	12	70
3	488	8	70
4	488	8	70

19			
5	514	10	70
6	514	10	75
7	514	10	60
8	514	8	65
9	633	5	65
10	633	5	75
11	488	10	60
12	647	15	70
13	488	12	70
14	488	8	70
15	488	10	70

20

【0063】

表1(続)

実施例	プレイバック 波長 (nm)	透過率* (%)	保存性** (日)
1	485	98	>180
2	485	98	>180
3	485	98	>180
4	475	98	>180
5	520	98	>180
6	520	98	>180
7	520	98	>180
8	520	98	>180
9	630	92	>180
10	630	92	>180
11	485	98	>180
12	650	92	>180
13	485	98	>180
14	485	98	>180
15	485	98	>180

* 600nmにおける透過率

** 25℃、60%RH保存下における耐久性

【0064】比較例1

実施例1におけるメタクリル酸メチルをポリ-N-ビニルカルバゾールに変えた以外は実施例1と同様に操作して、ホログラム記録を行なった。露光量30mJ/cm²でホログラム記録が可能であったが、その回折効率率は10%であった。

【0065】比較例2

実施例1におけるポリメタクリル酸メチルをポリスチレンに変えた以外は実施例1と同様に操作したが、ホログラム記録できなかった。

【0066】比較例3

実施例1におけるポリメタクリル酸メチルをポリビニルピロリドンに変えた以外は実施例1と同様に操作して、ホログラム記録を行なった。露光量8mJ/cm²でホログラム記録は可能であったが、その回折効率は50%であった。しかし、ポリビニルピロリドンの耐湿性不良*

*のため、25℃、相対湿度60%の環境下に1日保存後、ホログラム記録は完全に消失した。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、かつ高解像度、高回折効率、高透明性を有するホログラムが簡便に製造することが可能となる。

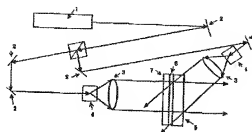
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ホログラム作成用二光束露光装置のブロック図を示す。

【符号の説明】

- 1：アルゴンレーザ発信装置
- 2：ミラー
- 3：レンズ
- 4：スペイシャルフィルター
- 5：ガラス板
- 6：感光膜

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

G 0 3 F

7/028
7/033

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the manufacturing method of the volume phase type hologram which was excellent in chemical stability or an environmental capability-proof, and was excellent in the large sensitization wavelength area characteristic, high resolution, high diffraction efficiency, high transparency, and a sensitivity characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, generally the photosensitive materials of a bleaching processing silver salt and a dichromated gelatin system have been used as a charge of hologram recording material. However, both the hologram materials using this needed complicated wet-developing processing, and it had further the problem of being inferior to resolution or an environmental capability-proof, for example, moisture resistance, and weatherability.

[0003]The hologram recording material using a photopolymer is proposed that such a problem should be solved. JP,62-14831,B for example, the hologram recording material which consists of combination of the compound and halogenated compound containing the aromatic ring or heterocycle which has a replaceable reaction position by a radical, JP,62-22152,B is indicating the hologram recording material using the polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated bonds, the polymer of non-cross-linking, and combination with an initiator. Although these photosensitive materials have the hologram characteristic outstanding in points, such as resolution or an environmental capability-proof, Or it was inferior to a sensitivity characteristic and the sensitization wavelength area characteristic, it had a fault, like the development unevenness and the white blush mark resulting from manufacturing complicated nature, such as having adopted the wet process process in manufacture of a hologram, and the opening produced at the time of solvent immersion operation, or a crack

arise.

[0004]The hologram recording material using the photopolymer which can manufacture a hologram only by interference exposure on the other hand as only down stream processing which does not need a complicated or complicated wet process process in the manufacturing process of a hologram, and its manufacturing method are indicated. For example, thermoplastic polymer and the fluid ethylene nature monomer for which JP,2-3081,A has a substituent in which either polymer or a monomer contains an aromatic ring or a halogen atom, And the photopolymerization nature constituent and the element for refractive-index pictures which comprise a photoinitiator are indicated. If this art is followed, it is proved by "Practical Holography IV" SPIE, the 1212nd volume, and 30 pages (1990) that the hologram excellent in high diffraction efficiency, high resolution, an environmental capability-proof, and transparency is manufactured. However, when applying this hologram recording material in full color, it has the fault that a sensitivity characteristic is inferior in especially a not less than 600-nm wavelength area. Such a fault poses process top problems – shortening of exposure time cannot be performed in the extensive duplicate of a hologram.

[0005]

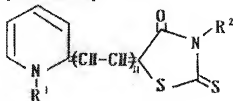
[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is excellent in chemical stability, for example, an environmental capability-proof, and is excellent in a large sensitization wavelength area, high resolution, high diffraction efficiency, high transparency, and a sensitivity characteristic, and aims at offer of the manufacturing method of the volume phase type hologram which makes complicated down stream processing unnecessary.

[0006]

[Means for Solving the Problem]This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained. Namely, a compound (B), a general formula (1), or a general formula (11) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which the first this invention polymerizes [a single polymer of acrylic ester (meta) or a copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta), and]

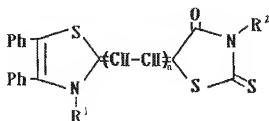
[0007]General formula (1)

[Formula 13]



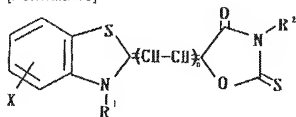
[0008]General formula (2)

[Formula 14]



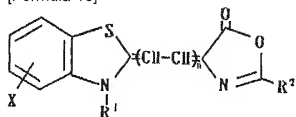
[0009]General formula (3)

[Formula 15]



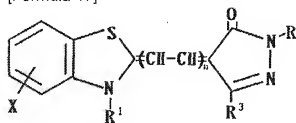
[0010]General formula (4)

[Formula 16]



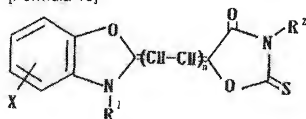
[0011]General formula (5)

[Formula 17]



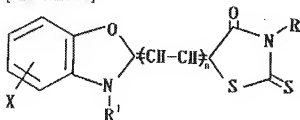
[0012]General formula (6)

[Formula 18]



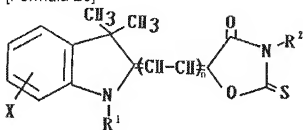
[0013]General formula (7)

[Formula 19]



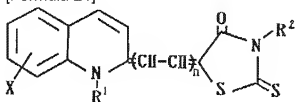
[0014]General formula (8)

[Formula 20]



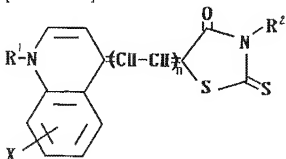
[0015]General formula (9)

[Formula 21]



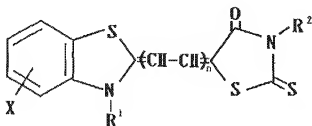
[0016]General formula (10)

[Formula 22]



[0017]General formula (11)

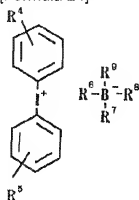
[Formula 23]



[0018]the alkyl group in which n may express 1 or 2 among a formula, and X may have a hydrogen atom and a substituent. The aryl group, aryloxy group which may have an alkoxy group and a substituent, Express the aralkyl group or halogen atom which may have a substituent, and Ph expresses a phenyl group, R^1 , R^2 , and R^3 independently, respectively, The aralkyl group which may have an aryl group which may have the alkyl group, the alkenyl group, aryl group, and substituent which may have a substituent, or a substituent is expressed. The merocyanine derivative (C) expressed and general formula (12)

[0019]General formula (12)

[Formula 24]



[0020](R^4 and R^5 among a formula) Express a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, a lower alkoxy group, a cyano group, a nitro group, and a halogen atom, and R^6 , R^7 , R^8 , and R^9 , An alkyl group which may have a substituent independently, respectively, an aryl group which may have a substituent, An alkenyl group which may have a substituent, an alkynyl group which may have a substituent, A basis chosen from an alicycle group which may have a substituent is shown, and R^6 , All R^7 , the R^8 , and R^9 serve as an aryl group which may have a substituent simultaneously. Are in charge of manufacturing a hologram using photosensitive materials which consist of a diaryl iodonium organicity boron complex (D) expressed, After carrying out hologram exposure of these photosensitive materials, a manufacturing method of a volume phase type hologram applying light and/or heat is provided. A compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize may have an aromatic ring (and) or a halogen atom.

[0021]As an example of a single polymer of acrylic ester (meta) used by this invention, or a copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta), Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, neopentyl one, hexyl, heptyl, Octyl, nonyl, decyl, dodecyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2-ethylhexyl, 2-methylpentyl, cyclohexyl, adamantyl, isobornyl, Dicyclopentanyl, a tetrahydro FUFURUFU reel, 2-hydroxyethyl, Single polymers of methacrylic acid ester, such as 3-hydroxybutyl, trifluoroethyl, tetrafluoro propyl, heptadecafluorodecyl, and octafluoropentyl, or acrylic ester or two or more sorts of these copolymers are mentioned. When using acrylic ester which has a hydroxy group (meta), further, it may denaturalize by acid anhydride, an isocyanate, epichlorohydrin, etc., and a hydroxy group may be. Since a polymer stops being adhesiveness when methacrylic acid ester will be not less than 30% by a mole ratio, a ratio of acrylic ester in a copolymer of two or more sorts of acrylic ester (meta) and methacrylic acid ester is preferred.

[0022]As a compound (B) which has at least one or more polymerization nature ethylene nature unsaturated bonds used by this invention, oligomer other than monofunctional or a polyfunctional vinyl monomer may be included, and it may be the amount compound of polymers further, and they may be these mixtures. Next, these compounds are illustrated.

[0023]Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, acrylamide, To high boiling point vinyl monomers, such as methacrylamide, diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and N-vinylcarbazole, and a pan. An aliphatic series polyhydroxy compound, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, neopentyl glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-Deccan diol, trimethylolpropane, JI or poly (meta) acrylic ester, such as pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol, and mannitol, An aromatic polyhydroxy compound, for example, hydroquinone, resorcinol, JI or poly (meta) acrylic ester, such as catechol and pyrogallol, Ethylene oxide denaturation (meta) acrylate of isocyanuric acid, bisphenol A ethylene oxide denaturation di(meth)acrylate, a polymer that has further a functional group which has the labile like a hydroxy group or a halogenation methyl group in a side chain, acrylic acid, methacrylic acid, Polymer obtained by a polymeric reaction with unsaturated carboxylic acid, such as crotonic acid, is also used suitably. As such a high molecular compound, a copolymer of polyvinyl alcohol, vinyl alcohol, and vinyl acetate, A copolymer with an acrylate monomer, phenol resin, etc. are mentioned variously (meta) with polyepichlorohydrin, phenoxy resin, poly chloromethyl styrene, and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate. An acrylic(meta)-ized epoxy resin, polyester (meta) acrylate oligomer, acrylic (meta)-ized urethane oligomer, acrolein-ized polyvinyl alcohol, etc. can be raised.

[0024]A compound which has halogen atoms, such as an aromatic ring and/or fluoride, chlorine, bromine, and iodine, is [among these] preferred. It is because these compounds can enlarge refractive index difference with a single polymer of acrylic ester (meta), or a copolymer

(A) of two or more sorts of acrylic ester (meta) and a hologram recording medium with high diffraction efficiency is provided greatly [refractive index modulation] by this. Specifically 2-phenoxy ethyl acrylate, p-chlorophenoxy ECHIRUA crate, p-bromophenoxy ECHIRUA crate, 2-naphthyl acrylate, trifluoroethyl acrylate, a tetrafluoro propyl meta-crate, bisphenol A ethylene oxide denaturation diacrylate, phthalic acid epichlorohydrin denaturation diacrylate, etc. are mentioned.

[0025]In a merocyanine derivative (C) of a formula (1) thru/or a formula (11) used by this invention, X expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a substitution aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, a substitution aralkyl group, or a halogen atom.

[0026]as an alkyl group -- 1-18 carbon atoms -- straight chain shape or a branched state alkyl group of 1-6 is illustrated preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, halogen atoms, such as fluoride, chlorine, bromine, and iodine, Hydroxyl, a carboxyl group, a cyano group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, A dialkylamino group, a tetrahydro furil group, an oxa nil group (or tetrahydropyranyl group), or the dioxo nil group is expressed, and these substituents express a substituted alkyl group which two pieces combined with an alkyl group one piece. As an example of a substituted alkyl group, a carboxymethyl group, a 2-carboxyethyl group, A 3-carboxypropyl group, a cyanomethyl group, 2-cyanomethyl group, A 3-cyanopropyl group, methoxy ethyl group, and 2-methoxy ethyl group, A 3-methoxy propyl group, an ethoxymethyl group, a dimethoxymethyl group, A 2,2-dimethoxyethyl group, a 2,2-diethoxymethyl group, a methoxy carbonylmethyl group, An ethoxy carbonylmethyl group, a propoxy carbonylmethyl group, 2-(carbomethoxy) ethyl group, 2-(ethoxycarbonyl) ethyl group, a dimethylamino group, a diethylamino group, a dipropylamino group, a methylethylamino group, a 2-tetrahydro furil group, 2-oxa nil group, 4-oxa nil group, and the dioxo nil group can be mentioned.

[0027]As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, a tert-butoxy group, a benzyloxy group, etc. are illustrated. As an aryl group which may have a substituent, a phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, an anthryl group, a phenan tolyl group, etc. are illustrated. As an aryloxy group, a phenoxy group, p-fluorophenoxy group, p-cyano phenoxy group, etc. are illustrated. As an aralkyl group which may have a substituent, benzyl, p-chlorobenzyl, p-bromobenzyl, p-cyanobenzyl, p-nitrobenzyl group, p-methylbenzyl group, a p-tert-butylbenzyl group, etc. are illustrated.

[0028]Substituent R^1 , R^2 , and R^3 of a merocyanine derivative (C), An alkyl group, an alkenyl group which may have a substituent independently, respectively, An aralkyl group which may have an aryl group which may have an aryl group and a substituent, or a substituent is expressed, In the case of an aralkyl group which may have an alkyl group which may have a

substituent, an aryl group which may have a substituent, or a substituent, The same meaning as a case of an alkyl group which may have an alkyl group in which the above-mentioned substituent X may have a substituent, an aryl group which may have a substituent, or a substituent is shown.

[0029] As an alkenyl group, straight chain shape or a branched state alkenyl group to 2-4 carbon atom can be expressed, and a vinyl group, an allyl group, 1-propenyl group, 2-butenyl group, 3-butenyl group, and an isopropenyl group can be mentioned as the example. A merocyanine derivative expressed with a general formula (1) thru/or a general formula (11) "Studies of the 5326-5332nd volume [73rd] page (1951) and L.G.S. Brooker and others of "Journal of American Chemical Society." in accordance with a method of a statement, it can compound to the Cyanine Dye Series and The Merocyanines", and can also obtain from Japanese Sensitizing dye research institute.

[0030] A compound shown below is mentioned as an example of merocyanine dye. Namely, 5 - [(1'-ethyl-2'-p-ylidene) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-4',5'-diphenyl-2'-thia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo-2-thio KISASAZO lysine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] The-2-phenyl-5 (4) oxazolone, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] A-1-phenyl-3-methyl-pyrazolone, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzooxa ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo-2-thioxo oxazolidine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzooxa ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3',3'-dimethyl-2'-indri NIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo-2-thioxo KISASAZO lysine, 5 - [(1'-ethyl-2'-kino RIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(1'-ethyl-2'-kino RIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Butenylidene] -3-ethylrhodanine etc. can be mentioned.

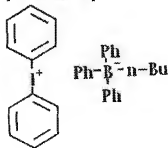
[0031] Next, substituent R⁴ and R⁵ of a diaryl iodonium organicity boron complex (D) which are shown by a general formula (12), Independently, respectively A hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, Low-grade alkyl groups, such as a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and a tert-butyl group, Halogen atoms, such as lower alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and a tert-butoxy group, a cyano group, a nitro group and fluoride, chlorine, bromine, and iodine, are expressed. Next, R⁶, R⁷, R⁸, and R⁹, An alkyl group which may have a substituent independently, respectively, an aryl group which may have a substituent, An alkenyl group which may have a substituent, an alkynyl group which may have a substituent, and a basis chosen from an alicycle group which may have a substituent are shown, and it does not become an aryl group in which all R⁶, R⁷, the R⁸, and R⁹ may have a substituent simultaneously. As an alkyl group

which it may have, a substituent A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, etc. as an aryl group which may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, etc. as an alkenyl group which may have a substituent, A vinyl group, 1-propenyl group, an isopropenyl group, 1-butenyl group, etc. as an alkynyl group which may have a substituent, An ethynyl group, 1-hexynyl group, 1-propynyl group, etc. as an alicycle group which may have a substituent, A cyclohexyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexenyl group, a norbornyl group, By hydrogen atom and a substituent of further others, a bornyl group, a menthyl group, the Pina Nils group, an adamantyl group, etc. may be mentioned, and these bases may be replaced, and as such a substituent, For example, a mesyl group besides aryl groups, such as alkoxy groups, such as halogen groups, such as a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms, a methoxy group, an ethoxy basis, and a butoxy group, a phenyl group, p-tolyl group, and p-methoxyphenyl group, A p-toluenesulfonyl group and a trifluoromethyl group are mentioned.

[0032]As an example of such a diphenyliodonium organicity boron complex, Diphenyliodonium, JITORIRU iodonium, phenyl (p-methoxyphenyl) iodonium, Bis(m-nitrophenyl)iodonium, bis(p-t-buthylphenyl)iodonium, n-butyltriphenyl borate complexes, such as bis(p-cyanophenyl) iodonium, A sec-butyltriphenyl borate complex, a tert-butyltriphenyl borate complex, n-butyltris (p-methoxyphenyl) borate complex, a methyltriphenyl borate complex, n-butyltris (p-fluorophenyl) borate complex, etc. are illustrated. A compound (12a) thru/or a compound (12c) are shown as a typical compound.

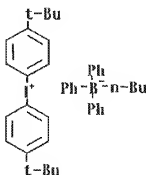
[0033]Compound (12a)

[Formula 25]



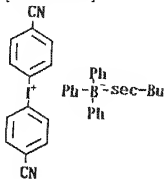
[0034]Compound (12b)

[Formula 26]



[0035]Compound (12c)

[Formula 27]



[0036]The photosensitive materials for hologram recording of use by this invention, (Meta) The single polymer of acrylic ester, or the copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta), The compound (B) which has at least one ethylene nature unsaturated bond which can polymerize, And the photopolymerization initiator which consists of a merocyanine derivative (C) and a diaryl iodonium organicity boron complex (D) is dissolved into a suitable solvent by arbitrary concentration, and the obtained solution can be obtained by the ability to apply it in the shape of a coat on substrates, such as a glass plate. Although there is no specific restriction in the compounding ratio of each above-mentioned ingredient, it is preferred to prepare the concentration of a merocyanine derivative (C) so that the transmissivity of the laser beam for an exposure may be 1% or more. Furthermore, various additive agents, for example, a plasticizer, a chain transfer agent, an antioxidant, thermal polymerization inhibitor, a leveling agent, etc. may be added if needed.

[0037](Meta) Quantity occupied in all the photosensitive materials of a single polymer of acrylic ester or a copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta) is 30 to 70 % of the weight preferably ten to 90% of the weight, in order to perform hologram recording which has high diffraction efficiency. The amount of compound (B) used which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize is 40 - 150 weight section preferably ten to 200 weight section to copolymer (A) 100 weight section which is a base material. Since maintenance of high diffraction efficiency and improvement in a sensitivity characteristic will

become difficult if it deviates from a mentioned range, it is not desirable.

[0038]A merocyanine derivative (C) is preferably used in the range of 0.5 - 15 weight section 0.1 to 30 weight section to copolymer (A) 100 weight section among photopolymerization initiators of use by this invention. The amount used receives restriction with optical density of photosensitive layer thickness and this thickness. That is, it is preferred that optical density uses it in the range which does not exceed 2. A diaryl iodonium organicity boron complex (D) is preferably used in the range of 1 - 15 weight section 0.1 to 20 weight section to copolymer (A) 100 weight section.

[0039]A film is formed for a sensitizing solution made to dissolve photosensitive materials for hologram recording of the above composition ratios in a suitable solvent on substrates, such as a direct glass plate and a plastic film, using a spin coater, a roll coater, or a bar coating machine. A protective layer for oxygen interception may be formed on it. A protective layer may paste together a film or boards made from a plastic, such as polyolefine, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate, or may carry out coating of the solution of said polymer. A glass plate may be pasted together. In order to improve airtightness between a protective layer and a film and/or between a substrate and a film, a binder or a liquefied substance may be made to exist.

[0040]A sensitive plate or a film formed above with photosensitive materials for hologram recording produced by making it like, After fixing to an electrode holder so that it may not be influenced by vibration, it irradiates with visible light laser, such as helium-Cd laser, Ar ion laser, helium-Ne laser, Kr ion laser, and ruby laser, and a volume phase type hologram is recorded. Drawing 1 shows a block diagram of a 2 light-flux exposure device for hologram creation. the inside of a figure, and 1 -- a lens and 4 show a spatial filter, 5 shows a glass plate, and, as for a mirror and 3, an argon laser sender and 2 show a film 6.

[0041]A sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out needs to apply light and/or heat for fixing of an unexposed portion or a portion with few light exposures. Visible light and/or ultraviolet radiation, such as a carbon arc, a high-pressure mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, a tungsten lamp, etc. besides visible light laser, are used for light. As for heat, heating among 40 to 160 °C is preferred. Light and heat may be simultaneously applied to a sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out, or light and heat may be applied independently. Operation of exfoliating a protective film before and after applying light and/or /heat may be performed.

[0042]

[Function]The photosensitive materials for hologram recording of use by this invention, The single polymer of methacrylic acid ester, or the copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta). It is considered as the including-combination of compound (B) and merocyanine derivative (C), and diaryl iodonium organicity boron complex (D) feature. [which have at least

one ethylene nature unsaturated bond which can polymerize] The merocyanine derivative (C) used in this invention, Make it possible to cross the sensitization wavelength area of the photosensitive materials for hologram recording used by this invention to a near infrared field, and to set it up arbitrarily from an ultraviolet region, by suitable selection of the molecular structure, and by exposure of the selected wavelength. A diaryl iodonium organicity boron complex (D) will be disassembled efficiently, and the radical polymerization by the free radical by which it is generated as a result will be induced effectively. Since it has two free radical sources of release in the intramolecular, the diaryl iodonium induction boron complex used especially in this invention will generate a free radical effectively, and will cause improvement in a sensitivity characteristic.

[0043] On the other hand, in hologram recording, if the photosensitive materials of this photopolymerization nature are irradiated with a laser beam, in the strong part of this light interference operation in a laser radiation part, the polymerization reaction of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize will arise. The compound (B) which is in the weak part of interferential action in that case is diffused to the strong part of interferential action. In the part by which hologram exposure was carried out, the refractive index difference by diffusion of a compound (B) arises. Since refractive indices with the single polymer of acrylic ester (meta) or the copolymer (A) of two or more sorts of acrylic ester (meta) differ greatly when a compound (B) is a compound which has an aromatic ring and/or a halogen atom, refractive index difference is guessed as having appeared greatly. It is unreacted, and the remaining compound (B) polymerizes by applying light and/or heat after hologram recording, and gives a hologram with little aging.

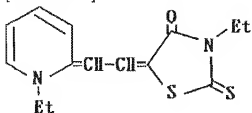
[0044]

[Example] Based on an example, this invention is explained more to details below. In each following example, especially, a part expresses a weight section, as long as there is no notice.

Example 1 poly methyl methacrylate (the Aldrich make, weight average molecular weight 710,000) 100 copies Phenoxy ethyl acrylate (trade name PO-A and Kyoeisha Fatty chemistry Industry) 90 copies Merocyanine derivative (compound a)

5-[(1'-ethyl-2'-pius zylidene) Ethylidene] -3-ethylrhodanine Two-copy diphenyliodonium organicity boron complex (compound (12a))

Diphenyliodonium n-butyltriphenyl borate Five copies Dioxane 900 copies [0045] Compound (a) [Formula 28]

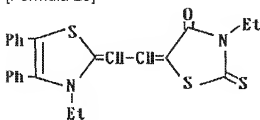


[0046] On a 100x125x3-mm glass plate, the sensitizing solution which consists of the above was applied using a 3-mil applicator so that the thickness after sensitizing solution desiccation might be set to 7 micrometers, and the sensitive plate for hologram recording was created. The 5% solution of polyvinyl alcohol was applied by a 3-mil applicator. After carrying out hologram exposure to this sensitive plate using argon laser 488nm light by the optical system for hologram creation shown in drawing 1, one side of 2 light flux was intercepted and it exposed to the same exposure time as hologram exposure, and it put on 120 ° oven after that for 1 hour. Diffraction efficiency was measured with the product ARTmade from Jasco Industry25C type spectrophotometer. This device can install a photograph multimeter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [centering on a sample] of 20 cm. 0.3-mm-wide monochromatic light was entered into the sample at the angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except regular reflection light and a value when a sample is not placed but direct incident light is received was made into diffraction efficiency. The hologram of 70% of diffraction efficiency was produced by light exposure 10 mJ/cm². Even if it neglected this hologram for 180 days under the environment of 25 ° and 60%RH, the decline in diffraction efficiency was not accepted.

[0047] The merocyanine derivative (a) in two to example 12 Example 1 was changed into the merocyanine derivative of compound (b) - (l) shown below, and a sensitivity characteristic, diffraction efficiency, and playback wavelength when the same operation as Example 1 was performed were summarized in Table 1, and were shown. In Examples 5 thru/or 8, in Examples 9 and 10, the 633-nm light of helium-Ne laser was used, and the 647-nm light of Kr ion laser was used for the 514-nm light of Ar ion laser by Example 12.

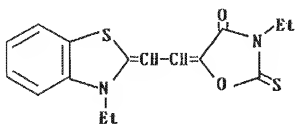
[0048] Compound (b)

[Formula 29]



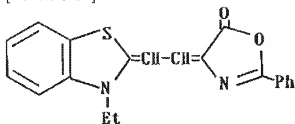
[0049] Compound (c)

[Formula 30]



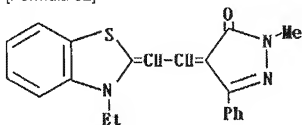
[0050]Compound (d)

[Formula 31]



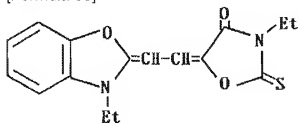
[0051]compound (e)

[Formula 32]



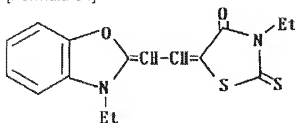
[0052]compound (f)

[Formula 33]



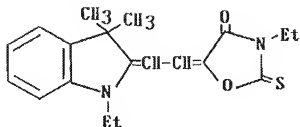
[0053]compound (g)

[Formula 34]



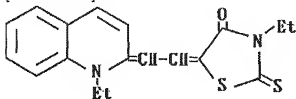
[0054]Compound (h)

[Formula 35]



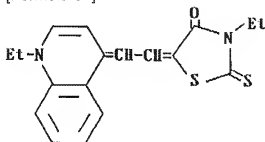
[0055]Compound (i)

[Formula 36]



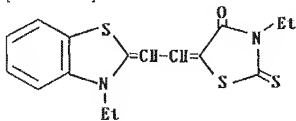
[0056]Compound (j)

[Formula 37]



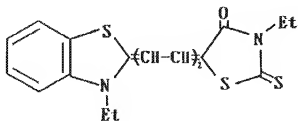
[0057]Compound (k)

[Formula 38]



[0058]Compound (l)

[Formula 39]



[0059]The diphenyliodonium n-butyltriphenyl borate (12a) in example 13 Example 1, The measurement result of the hologram characteristic when it changes into bis(p-tert-butylphenyl)iodonium n-butyltriphenyl borate (12b) and also is operated by the same method as Example 1 was shown in Table 1.

[0060]The diphenyliodonium n-butyltriphenyl borate (12a) in example 14 Example 1, The measurement result of the hologram characteristic when it changes into bis(p-cyanophenyl)iodonium sec-butyltriphenyl borate (12c) and also is operated by the same method as Example 1 was shown in Table 1.

[0061]The measurement result of the hologram characteristic when methyl methacrylate in example 15 Example 1 is changed into the copolymer (a monomer ratio, 10:1) of methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl acrylate and also it is operated by the same method as Example 1 was shown in Table 1.

[0062]

Table 1 EXAMPLE Recording wavelength Light exposure Diffraction efficiency (nm) (mJ/cm²) and (%) 1 488 10 70 2 488 12 70 3 488 8 70 4 488 8 705 514 10 70 6 514.10 75 7 514 10 60 8 514 8 65 9 633 5 65 10 633 5 75 11 488 10 60 12 647 15 70 13 488 12 70 14 488 8 70 15 488 10 70[0063]

Table 1 (**)

Example Playback Transmissivity * preservability ** wavelength (nm) and (%). (Sun.) 1 485 98 > 180 2 485 98 > 180 3 485 98 > 180 4 475 98 > 180 5 520 98 > 180.6 520 98 > 180 7 520. 98 >180 8 520 98 > 180. 9 630 92 > 180 10 630. 92 >180 11 485 98 > 180 12 650 92 > 180 13 485 98> 180 14 485 98 > 180 15 485 Endurance under transmissivity **25 ** in 98 > 180*600 nm, and 60%RH preservation [0064]Except having changed methyl methacrylate in comparative example 1 Example 1 into poly-N-vinylcarbazole, it was operated like Example 1 and hologram recording was performed. Although hologram recording was possible at light exposure 30 mJ/cm², the diffraction efficiency was 10%.

[0065]Hologram recording was not able to be carried out although it was operated like ***** 1 except having changed the poly methyl methacrylate in comparative example 2 Example 1 into polystyrene.

[0066]Except having changed the poly methyl methacrylate in comparative example 3 Example 1 into the polyvinyl pyrrolidone, it was operated like Example 1 and hologram

recording was performed. Although hologram recording was possible at light exposure 8 mJ/cm^2 , the diffraction efficiency was 50%. However, since the moisture resistance of a polyvinyl pyrrolidone was poor, hologram recording disappeared thoroughly after preservation under 25 °C and the environment of 60% of relative humidity on the 1st.

[0067]

[Effect of the Invention]According to this invention, it crosses to a large wavelength area, and it is chemically stable at high sensitivity, and enables the hologram which has high resolution, high diffraction efficiency, and high transparency to manufacture simple.

[Translation done.]